

Our Ref.:
KON- 1860

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x
In re Application of: :
T. Takayama :
Serial No.: :
Filed: Concurrently herewith :
For: HOLOGRAPHIC RECORDING MEDIUM AND :
RECORDING METHOD THEREOF :
- - - - -x

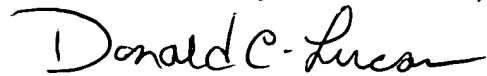
March 16, 2004

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,



MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
475 Park Avenue South
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. JP2003-079523 filed March 24, 2003.

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月24日
Date of Application:

出願番号 特願2003-079523
Application Number:

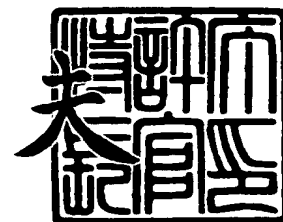
[ST. 10/C]: [JP 2003-079523]

出願人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2004年 1月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3108254



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2596376

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/72
G03C 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 竹山 敏久

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

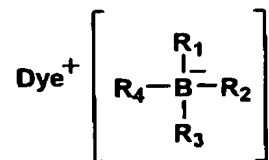
【発明の名称】 ホログラフィック記録用組成物、ホログラフィック記録メディア及びその記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応性基を有するバインダー化合物（A）、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）及び該反応性基を有するバインダー化合物（A）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（D）を含み、かつ該光重合開始剤（C）として少なくとも下記一般式（1）で表される化合物を含むことを特徴とするホログラフィック記録用組成物。

【化 1】

一般式(1)



（式中、Dye⁺はカチオン性色素を表し、R₁～R₄は各々置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基またはシアノ基を表し、またR₁～R₄は2個以上が互いに結合して環を形成してもよい。）

【請求項 2】 前記一般式（1）で表される光重合開始剤（C）のR₁～R₄で表される置換基の少なくとも一つが、置換または無置換のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基或いはアルキニル基で有り、他の置換基が置換または無置換のアリール基、ヘテロ環基であることを特徴とする請求項 1 に記載のホログラフィック記録用組成物。

【請求項 3】 前記一般式（1）で表される光重合開始剤（C）のDye⁺で表されるカチオン性色素が、メチン色素、ポリメチン色素、トリアリールメタン色素、インドリン色素、アジン色素、チアジン色素、キサントゲン色素、オキサジン色素、アクリジン色素、シアニン色素、カルボシアニン色素、ヘミシアニン

色素、ローダシアニン色素、アザメチン色素、スチリル色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素または下記一般式(2)で表される配位金属錯体であることを特徴とする請求項1に記載のホログラフィック記録用組成物。



(式中Mは金属原子を、nは1～4の整数を表し、またLは配位子を、xは1～6の整数を表す)

【請求項4】 前記一般式(2)で表される配位金属錯体の配位子であるLが、金属に対して2座以上でキレート可能な色素であることを特徴とする請求項3に記載のホログラフィック記録用組成物。

【請求項5】 前記反応性基を有するバインダー化合物(A)または前記反応性基を有するバインダー化合物(A)の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤(D)が、分子内にシロキサン結合または炭素-フッ素結合を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載のホログラフィック記録用組成物。

【請求項6】 前記反応性基を有するバインダー化合物(A)の反応性基が、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキセタン基、イソシアネート基、カルボジイミド基、オキサジン基及び金属アルコキサイドから選ばれる少なくとも一種の反応基であることを特徴とする請求項1に記載のホログラフィック記録用組成物。

【請求項7】 前記反応性基を有するバインダー化合物(A)が、常温で液状または融点が50℃以下であることを特徴とする請求項5または6に記載のホログラフィック記録用組成物。

【請求項8】 前記分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物(B)が、分子内に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を含んでいることを特徴とする請求項1に記載のホログラフィック記録用組成物。

【請求項9】 前記分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物(B)が、屈折率が1.55以上の化合物を少なくとも含有することを特徴とする請求項1に記載のホログラフィック記録用組成物。

【請求項10】 第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持され、該ホログラフィック記録層が反応性基を有するバインダー化合物(A

)、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物 (B)、光重合開始剤 (C) 及び前記反応性基を有するバインダー化合物 (A) の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤 (D) を含み、かつ該光重合開始剤 (C) として少なくとも前記一般式 (1) で表される化合物を含むことを特徴とするホログラフィック記録メディア。

【請求項 11】 前記第一の基材の厚みを d_1 、第二の基材の厚みを d_2 とし、ホログラフィック記録層の厚みを D_h とした時に、 $0.15 \leq D_h / (d_1 + d_2) \leq 2.0$ の関係を満たすことを特徴とする請求項 10 に記載のホログラフィック記録メディア。

【請求項 12】 前記ホログラフィック記録層の厚み D_h が、 $200 \mu\text{m}$ 以上、 2.0 mm 以下であることを特徴とする請求項 11 に記載のホログラフィック記録メディア。

【請求項 13】 前記第一の基材の厚み d_1 と第二の基材の厚み d_2 との関係が $d_1 \leq d_2$ であることを特徴とする請求項 11 に記載のホログラフィック記録メディア。

【請求項 14】 前記第一の基材が透明であり、前記ホログラフィック記録層が積層された面とは反対の面が反射防止処理をされていることを特徴とする請求項 10 に記載のホログラフィック記録メディア。

【請求項 15】 前記第一の基材の材質がガラスであることを特徴とする請求項 10 に記載のホログラフィック記録メディア。

【請求項 16】 前記第二の基材のホログラフィック記録層が積層される面或いはその反対面に、反射率が 70% 以上の反射層が積層されていることを特徴とする請求項 10 に記載のホログラフィック記録メディア。

【請求項 17】 形状が、ディスク状であることを特徴とする請求項 10 に記載のホログラフィック記録メディア。

【請求項 18】 形状が、カード状であることを特徴とする請求項 10 に記載のホログラフィック記録メディア。

【請求項 19】 第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持され、該ホログラフィック記録層が、反応性基を有するバインダー化合物 (

A)、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物(B)、光重合開始剤(C)及び前記反応性基を有するバインダー化合物(A)の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤(D)を含み、かつ該光重合開始剤(C)として少なくとも前記一般式(1)で表される化合物を含むホログラフィック記録メディアへのホログラフィック記録方法において、ホログラフィック露光の前に反応性基を有するバインダー化合物(A)と官能基を有する架橋剤(D)とを熱または光重合開始剤(C)を活性化させない光照射により架橋させた後に、記録したい情報を基にしたホログラフィック露光を行い、光重合開始剤(C)を活性化させ、この活性種により分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物(B)を拡散重合させることによりホログラフィック記録メディアに情報を記録することを特徴とするホログラフィック記録方法。

【請求項20】 前記ホログラフィック記録メディアへの情報記録が終了した後に、更に該ホログラフィック記録メディア全体に熱または光照射を行うことにより、記録された情報を安定化させることを特徴とする請求項19に記載のホログラフィック記録方法。

【請求項21】 前記第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持され、該ホログラフィック記録層が、反応性基を有するバインダー化合物(A)、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物(B)、光重合開始剤(C)及び該反応性基を有するバインダー化合物(A)の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤(D)を含み、かつ該光重合開始剤(C)として少なくとも前記一般式(1)で表される化合物を含むホログラフィック記録メディアへのホログラフィック記録方法において、記録したい情報を基にしたホログラフィック露光を行い、光重合開始剤(C)を活性化させ、この活性種により分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物(B)を拡散重合させることによりホログラフィック記録メディアに情報を記録し、ホログラフィック記録メディアへの情報記録が終了した後に、更にホログラフィック記録メディア全体に熱または光照射を行うことにより、記録された情報を安定化させることを特徴とするホログラフィック記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は大容量化が可能なホログラフィック記録メディアに関し、更にそのメディアに対して好適なホログラフィック記録用組成物及びホログラフィック記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、インターネットの普及やブロードバンド化による高速大容量のデータのやり取りが増加しており、また各国政府の推進による電子政府の拡張により、各所属機関に保管されるデータの容量が急速に拡大してきている。更に、テレビジョン放送におけるハイビジョンの普及や地上波デジタルの普及などにより今後高記憶容量の記録メディアが必要となると予想され、その中で、Blu-rayディスク等の次世代の光記録メディアが今後普及していくと思われる。しかしながら次々世代の記録メディアについては、種々の方式が提案されているものの今だ本命不在な状態にある。

【0003】

この次々世代の記録メディアの中で、ページ方式のメモリシステム、特にホログラフィック記録が、従来のメモリ装置に代わるものとして提案され、高記憶容量でかつランダムアクセスが可能な方式であることから近年注目を集めている。このホログラフィック記録については幾つかの総説（例えば、非特許文献1参照。）等に詳細が説明されている。

【0004】

このホログラフィック記録における記録方式としては、例えばホログラフィック記録層の両側に透明な基材が配置されたホログラフィック記録メディアを用いた記録方法（例えば、特許文献1参照。）や、ホログラフィック記録層の片面側に配置された反射面とを備えたホログラフィック記録メディアを用いた記録方法（例えば、特許文献2参照。）などが提案されている。この記録メディアにおいては性能を左右するホログラフィック記録層がキー技術と言ってよい。

【0005】

このようなホログラフィック記録層は、ホログラフィック露光することにより層内の屈折率を変化させ情報を記録し、この記録されたメディア内の屈折率の変化を読み取ることにより情報を再生させることを基本原理にしており、このホログラフィック記録層としては無機材料を利用した材料（例えば、特許文献3参照。）、光で構造異性化する化合物を利用した材料（例えば、特許文献4参照。）、或いはフォトポリマーの拡散重合を利用した材料（例えば、特許文献5参照。）など種々提案されている。これらの中で、特許文献5で記載されているフォトポリマーを使用した材料においては記録層形成組成物を調製する際に揮発性溶剤を使用をするため、材料の厚さは最大150 μ m程度に制限されている。更に、重合によって引き起こされる4～10%の体積収縮は、記録された情報を再生する際の信頼性に悪影響を与えていた。

【0006】

上述した欠点を改善するために、無溶剤で比較的体積収縮の少ないカチオン重合を利用したホログラフィック記録層形成組成物（例えば、特許文献6参照。）などが提案されている。しかしながら、この記録層形成組成物においては光カチオン重合を起こすモノマー以外が液状物質であるため、ホログラフィック露光により記録層内のモノマーが光重合して形成された島状部分が移動してしまう恐れが有ったり、装置内の環境温度の変化により液状物質の体積が膨張するなどの欠点を有していた。そこでホログラフィック露光での記録にはラジカル重合を用い、この露光前のラジカル重合可能なモノマーを保持するためにバインダーマトリックスをメディア形成後に形成させる組成物（例えば、特許文献7参照）などが提案されている。この組成物を用いることによって、ホログラフィック記録層の膜厚を厚くすることができ、更に体積収縮が少なく再生する際に得られる情報に対する信頼性の高めることができる。

【0007】

一方、ホログラフィック記録メディアにホログラフィック記録を行う場合、低エネルギーで露光できることが記録速度を向上させるためには必須となる。この記録速度、言い換えれば記録感度を向上させるためには、使用されるラジカル重合可能なモノマー、バインダーマトリックス、増感色素及びラジカル開始剤の選

択及び組み合わせが重要となる。例えば特定の増感色素とラジカル発生剤の組み合わせ（例えば、特許文献 8 参照）などが提案されているが今だ十分であるとは言えない。

【0008】

【特許文献 1】

米国特許第 5, 719, 691 号明細書

【0009】

【特許文献 2】

特開 2002-123949 号公報

【0010】

【特許文献 3】

英国特許第 9, 929, 953 号明細書

【0011】

【特許文献 4】

特開平 10-340479 号公報

【0012】

【特許文献 5】

米国特許第 4, 942, 112 号明細書

【0013】

【特許文献 6】

米国特許第 5, 759, 721 号明細書

【0014】

【特許文献 7】

米国特許第 6, 482, 551 号明細書

【0015】

【特許文献 8】

特開平 6-130880 号公報

【0016】

【非特許文献 1】

Hans J. Coufal 等著「Holographic Data Storage (Springer Series in Optical Sciences, Vol 76)」(Springer-Verlag GmbH & Co. KG、2000年08月)

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、感度が高いホログラフィック記録メディア及びそれらを用いたホログラフィック記録方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0019】

1. 反応性基を有するバインダー化合物 (A)、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物 (B)、光重合開始剤 (C) 及び該反応性基を有するバインダー化合物 (A) の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤 (D) を含み、かつ該光重合開始剤 (C) として少なくとも前記一般式 (1) で表される化合物を含むことを特徴とするホログラフィック記録用組成物。

【0020】

2. 前記一般式 (1) で表される光重合開始剤 (C) の $R_1 \sim R_4$ で表される置換基の少なくとも一つが、置換または無置換のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基或いはアルキニル基で有り、他の置換基が置換または無置換のアリール基、ヘテロ環基であることを特徴とする前記 1 項に記載のホログラフィック記録用組成物。

【0021】

3. 前記一般式 (1) で表される光重合開始剤 (C) の Dye^+ で表されるカチオン性色素が、メチン色素、ポリメチン色素、トリアリールメタン色素、インドリン色素、アジン色素、チアジン色素、キサントゲン色素、オキサジン色素、ア

クリジン色素、シアニン色素、カルボシアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダシアニン色素、アザメチン色素、スチリル色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素または前記一般式(2)で表される配位金属錯体であることを特徴とする前記1項に記載のホログラフィック記録用組成物。

【0022】

4. 前記一般式(2)で表される配位金属錯体の配位子であるLが、金属に対して2座以上でキレート可能な色素であることを特徴とする前記3項に記載のホログラフィック記録用組成物。

【0023】

5. 前記反応性基を有するバインダー化合物(A)または前記反応性基を有するバインダー化合物(A)の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤(D)が、分子内にシロキサン結合または炭素-フッ素結合を有する化合物であることを特徴とする前記1項に記載のホログラフィック記録用組成物。

【0024】

6. 前記反応性基を有するバインダー化合物(A)の反応性基が、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキセタン基、イソシアネート基、カルボジイミド基、オキサジン基及び金属アルコキサイドから選ばれる少なくとも一種の反応基であることを特徴とする前記1項に記載のホログラフィック記録用組成物。

【0025】

7. 前記反応性基を有するバインダー化合物(A)が、常温で液状または融点が50℃以下であることを特徴とする前記5または6項に記載のホログラフィック記録用組成物。

【0026】

8. 前記分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物(B)が、分子内に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を含んでいることを特徴とする前記1項に記載のホログラフィック記録用組成物。

【0027】

9. 前記分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物(B)が、屈折率

が 1.55 以上の化合物を少なくとも含有することを特徴とする前記 1 項に記載のホログラフィック記録用組成物。

【0028】

10. 第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持され、該ホログラフィック記録層が反応性基を有するバインダー化合物 (A)、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物 (B)、光重合開始剤 (C) 及び前記反応性基を有するバインダー化合物 (A) の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤 (D) を含み、かつ該光重合開始剤 (C) として少なくとも前記一般式 (1) で表される化合物を含むことを特徴とするホログラフィック記録メディア。

【0029】

11. 前記第一の基材の厚みを d_1 、第二の基材の厚みを d_2 とし、ホログラフィック記録層の厚みを D_h とした時に、 $0.15 \leq D_h / (d_1 + d_2) \leq 2.0$ の関係を満たすことを特徴とする前記 10 項に記載のホログラフィック記録メディア。

【0030】

12. 前記ホログラフィック記録層の厚み D_h が、 $200 \mu\text{m}$ 以上、 2.0 mm 以下であることを特徴とする前記 11 項に記載のホログラフィック記録メディア。

【0031】

13. 前記第一の基材の厚み d_1 と第二の基材の厚み d_2 との関係が $d_1 \leq d_2$ であることを特徴とする前記 11 項に記載のホログラフィック記録メディア。

【0032】

14. 前記第一の基材が透明であり、前記ホログラフィック記録層が積層された面とは反対の面が反射防止処理をされていることを特徴とする前記 10 項に記載のホログラフィック記録メディア。

【0033】

15. 前記第一の基材の材質がガラスであることを特徴とする前記 10 項に記載のホログラフィック記録メディア。

【0034】

16. 前記第二の基材のホログラフィック記録層が積層される面或いはその反対面に、反射率が70%以上の反射層が積層されていることを特徴とする前記10項に記載のホログラフィック記録メディア。

【0035】

17. 形状が、ディスク状であることを特徴とする前記10項に記載のホログラフィック記録メディア。

【0036】

18. 形状が、カード状であることを特徴とする前記10項に記載のホログラフィック記録メディア。

【0037】

19. 第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持され、該ホログラフィック記録層が、反応性基を有するバインダー化合物(A)、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物(B)、光重合開始剤(C)及び前記反応性基を有するバインダー化合物(A)の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤(D)を含み、かつ該光重合開始剤(C)として少なくとも前記一般式(1)で表される化合物を含むホログラフィック記録メディアへのホログラフィック記録方法において、ホログラフィック露光の前に反応性基を有するバインダー化合物(A)と官能基を有する架橋剤(D)とを熱または光重合開始剤(C)を活性化させない光照射により架橋させた後に、記録したい情報を基にしたホログラフィック露光を行い、光重合開始剤(C)を活性化させ、この活性種により分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物(B)を拡散重合させることによりホログラフィック記録メディアに情報を記録することを特徴とするホログラフィック記録方法。

【0038】

20. 前記ホログラフィック記録メディアへの情報記録が終了した後に、更に該ホログラフィック記録メディア全体に熱または光照射を行うことにより、記録された情報を安定化させることを特徴とする前記19項に記載のホログラフィック記録方法。

【0039】

21. 前記第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持され、該ホログラフィック記録層が、反応性基を有するバインダー化合物（A）、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）及び該反応性基を有するバインダー化合物（A）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（D）を含み、かつ該光重合開始剤（C）として少なくとも前記一般式（1）で表される化合物を含むホログラフィック記録メディアへのホログラフィック記録方法において、記録したい情報を基にしたホログラフィック露光を行い、光重合開始剤（C）を活性化させ、この活性種により分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）を拡散重合させることによりホログラフィック記録メディアに情報を記録し、ホログラフィック記録メディアへの情報記録が終了した後に、更にホログラフィック記録メディア全体に熱または光照射を行うことにより、記録された情報を安定化させることを特徴とするホログラフィック記録方法。

【0040】

以下、本発明のホログラフィック記録用組成物及び前記組成物を記録層とするホログラフィック記録メディアについて詳述する。

【0041】

本発明のホログラフィック記録メディアの記録層に用いられるはホログラフィック記録用組成物としては、反応性基を有するバインダー化合物（A）、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）及び前記反応性基を有するバインダー化合物（A）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（D）を含み、かつ該光重合開始剤（C）として少なくとも前記一般式（1）で表される化合物を含むことを特徴としている。

【0042】

前述のホログラフィック記録用組成物の必須成分である光重合開始剤（C）として少なくとも含有されるカチオン性色素とホウ素アニオンとの錯体は、従来から用いられている光ラジカル開始剤とホログラフィック露光する露光光源波長に対して該開始剤を分光増感させるための増感色素との組み合わせによる開始剤系

と比較して、ラジカルを生成するホウ素アニオン部が増感色素であるカチオン性色素の近傍に存在するためラジカルを効率良く発生させることができると同時に、カチオン性色素の構造を変化させることにより、容易にホログラフィック露光に使用される光源波長に合わせることができる。

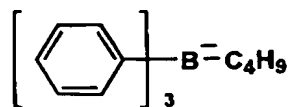
【0043】

また、一般式(1)で表される化合物における、ホウ素アニオンとしては下記に示すようなアニオンを挙げることができる。

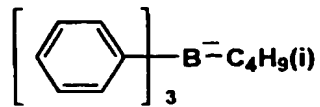
【0044】

【化2】

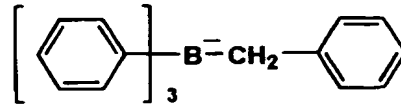
B-1



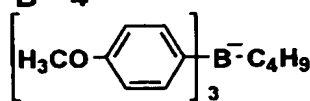
B-2



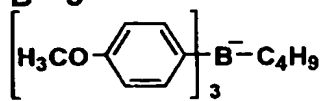
B-3



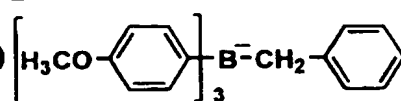
B-4



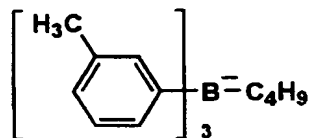
B-5



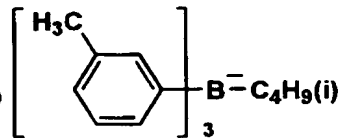
B-6



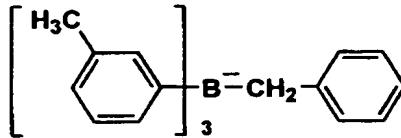
B-7



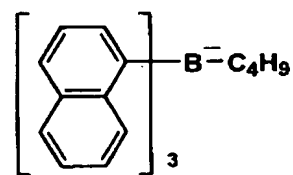
B-8



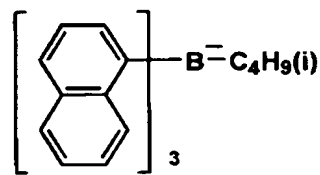
B-9



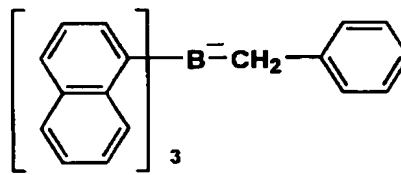
B-10



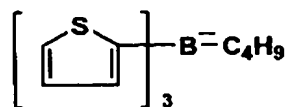
B-11



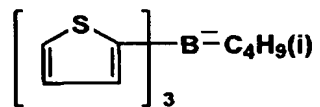
B-12



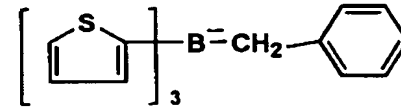
B-13



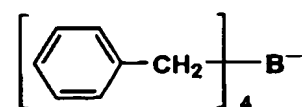
B-14



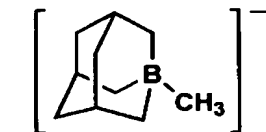
B-15



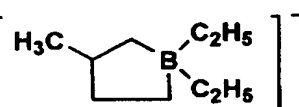
B-16



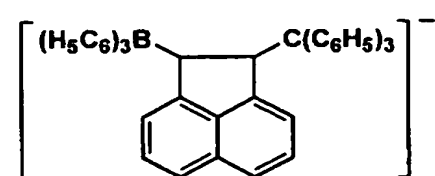
B-17



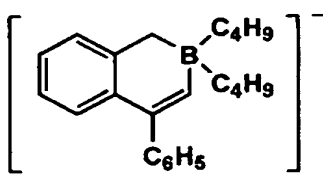
B-18



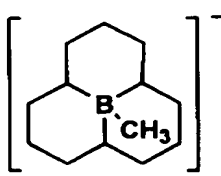
B-19



B-20



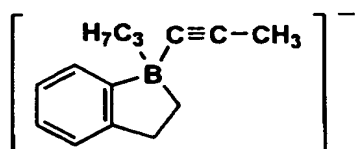
B-21



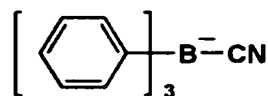
【0045】

【化3】

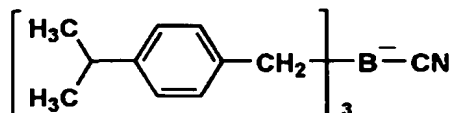
B-22



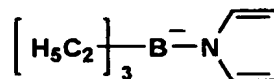
B-23



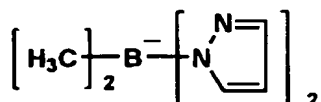
B-24



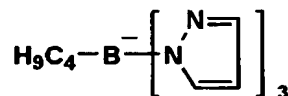
B-25



B-26



B-27



【0046】

なお、上述のホウ素アニオンの中でラジカルを効率良く発生させるためには、ホウ素アニオン部の $R_1 \sim R_4$ で表される置換基のうち少なくとも一つが、置換または無置換のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基或いはアルキニル基で有り、他の置換基が置換または無置換のアリール基、ヘテロ環基であることをが好ましく、このようなアルキル基としては直鎖、分岐アルキルが含まれ、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ステアシル基等が挙げられる。アルケニル基及びアルキニル基としては炭素数2～20のものが好ましい。シクロアルキル基としては5～7員環のものが好ましい。アラルキル基としてはベンジル基が好ましい。複素環基としては芳香族性を有する複素環基が好ましく例えばチオフェン基が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましい。これらの基は更に置換されていても良く、置換基としてはハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アミノ基（アルキル置換アミノ基を含む）、アルコキシ基、カルバモイル基、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ （Rはアルキル基、アリール基等の有機基）が挙げられる。

【0047】

更に一般式(1)で表される化合物における、 Dye^+ で表されるカチオン性色素としては、従来から種々の分野で用いられているカチオン性色素を適時選択して用いことができるが、その中でメチン色素、ポリメチン色素、トリアリールメタン色素、インドリン色素、アジン色素、チアジン色素、キサントゲン色素、オキサジン色素、アクリジン色素、シアニン色素、カルボシアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダシアニン色素、アザメチン色素、スチリル色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素及び下記一般式(2)で表される配位金属錯体が好ましい。

【0048】

一般式(2) $M^{n+}(L)_x$

(式中Mは金属原子を、nは1～4の整数を表し、またLは配位子を、xは1～6の整数を表す)

更に、一般式(2)中のLで表される配位子は金属イオンに対して2座以上でキレート可能な色素であることが、配位金属錯体の安定性の面から、更にはホログラフィック露光する露光光源波長が500nm以上の場合に分光極大波長を合わせやすいことから好ましい。

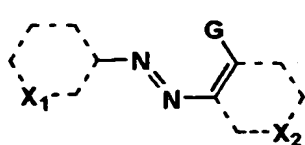
【0049】

このような2座以上でキレート可能な色素としては下記の色素を挙げることができる。

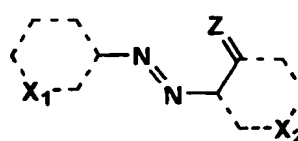
【0050】

【化 4】

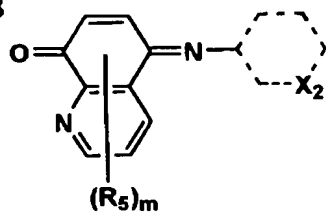
L-1



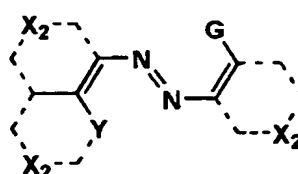
L-2



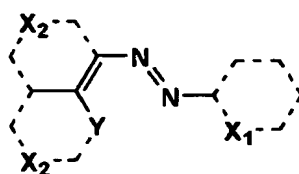
L-3



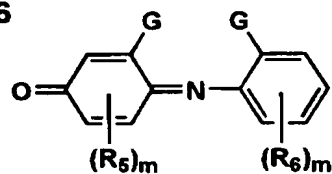
L-4



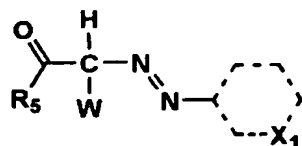
L-5



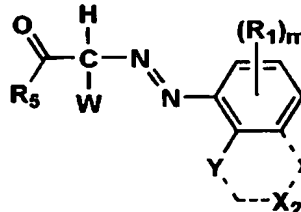
L-6



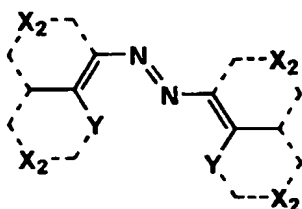
L-7



L-8



L-9



【0051】

(式中、 X_1 はアゾ結合に結合する炭素の隣接位の少なくとも一つが窒素、酸素、硫黄、セレン若しくはテルル原子で置換され、少なくとも一つの環が5～7個の原子から構成されている芳香族の炭素環または複素環を完成するのに必要な原子群を表し、 X_2 は少なくとも一つの環が5～7個の炭素環または複素環を完

成するのに必要な原子群を表し、それぞれの炭素環または複素環は置換されていてもよい。Gはキレート化基を表し、Wは $-COR_7$ または $-CSR_7$ を表し、Yは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N=$ 、 $-NH-$ または $-NR_8-$ を表し、ZはOまたはSを表し、mとnは1～5の整数を表す。R₁及びR₂は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アニリノ基、アシルアミノ基、アルキルウレイド基、アリールウレイド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、カルボキシ基、アリール基またはヘテロ環基を表し、R₇は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アニリノ基、アシルアミノ基、アルキルウレイド基、アリールウレイド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、R₈はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

また、前述の一般式(2)中のMⁿ⁺で表される金属イオンとしては、銀(I)、アルミニウム(III)、金(III)、セリウム(III, IV)、コバルト(II, III)、クロム(III)、銅(I, II)、ユウロピウム(III)、鉄(II, III)、ガリウム(III)、ゲルマニウム(IV)、インジウム(III)、ランタン(III)、マンガン(II)、ニッケル(II)、パラジウム(II)、白金(II, IV)、ロジウム(II, III)、ルテニウム(II, III, IV)、スカンジウム(III)、珪素(IV)、サマリウム(III)、チタン(IV)、ウラン(IV)、亜鉛(II)、ジルコニウム(IV)等が挙げられ、これらの中で2座配位の色素の場合は、4座或いは6座で配位可能な金属イオンが好ましく、また3座配位の色素の場合は、6座で配位可能な金属イオンが好ましい。特に好ましい金属イオンとしては亜鉛(II)、ニッケル(II)、コバルト(III, III)、銅(II)、ロジウム(II, III)、ルテニウム(II, III)、パラジウム(II)、白金(II, IV)を挙げることができる。

【0052】

なお、上述の述べたカチオン性色素とホウ素アニオンとの錯体は単独で用いても2種以上併用して用いても良い。更に必要に応じて、前記詳述した本発明で必

須成分である光重合開始剤 (C) 以外に、従来から公知のベンゾイン及びその誘導体、ベンゾフェノンなどのカルボニル化合物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ジベンゾチアゾリルスルフィドなどの硫黄化合物、ベンゾイルパーオキシドなどの過酸化物、2-トリブロモメタンスルホニルルピリジンなどのハロゲン化物、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム化合物、鉄アレーン錯体やチタノセン錯体などの金属 π 錯体などの光ラジカル開始剤と、ホログラフィック露光する露光光源波長に対して該開始剤を分光増感させるための増感色素との組み合わせによる光ラジカル開始系などを併用して用いてもよい。

【0053】

このような光重合開始剤としては、光重合開始剤 (C) の分子量やエチレン性二重結合を有する重合性化合物 (B) 中のエチレン性二重結合の占める割合により一概に決めることはできないが、通常エチレン性二重結合を有する重合性化合物 (B) に対して 0.01 質量部から 25 質量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0054】

次にホログラフィック記録用組成物の必須成分である反応性基を有するバインダー化合物 (A) について説明する。

【0055】

前記バインダー化合物は、後述で詳述する本発明のホログラフィック記録メディアを作製する際に、常温で液状或いは 100℃ 以下の温度で液状の記録用組成物を二枚の基材間に所定の厚みで挟持させることにより作製されるため、常温で液状或いは融点が 100℃ の化合物、更には常温で液状か或いは融点が 50℃ 以下の化合物が光重合開始剤 (C) の熱による劣化を防止できることから好ましい。

【0056】

更に、メディア形成後に記録用組成物をメディア内で流動しないようにさせるために一部を固定、或いはホログラフィック記録後に記録された情報を固定化することが好ましく、このように固定化させる方法として、反応性基を有するバインダー化合物 (A) と、前記バインダー化合物 (A) の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤 (D) により架橋反応を起こさせることにより目的を達成す

ることができる。ここで言う反応性基を有するバインダー化合物（A）が持つ反応性基とは、前記架橋剤（D）と反応するものであれば特に制限なく用いることができるが、その中でヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキセタン基、イソシアネート基、カルボジイミド基、オキサジン基及び金属アルコキサイドの中から選ばれる少なくとも一種の反応基を有するものが好ましい。

【0057】

また、ホログラフィック記録はモノマーの拡散重合によりホログラフィック露光部と非露光部の屈折率差を設けることから、反応性基を有するバインダー化合物（A）と前記反応性基を有するバインダー化合物（A）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（D）から形成されるバインダーマトリックスと、後述する分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）との屈折率差があるほうが好ましい。そこで反応性基を有するバインダー化合物（A）または前記反応性基を有するバインダー化合物（A）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（D）として、分子内に少なくともシロキサン結合または炭素-フッ素結合を有する化合物であることが、エチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）として屈折率が1.50前後の化合物を用いる場合に、低屈折率のバインダーマトリックスを形成するためには好ましい。

【0058】

なお、このような反応性基を有するバインダー化合物は一種単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良く、通常ホログラフィック記録用組成物中10質量%以上、95質量%以下であり、更には20質量%以上、80質量%以下にするのが好ましい。

【0059】

また、ホログラフィック記録用組成物の必須成分である反応性基を有するバインダー化合物（A）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（D）は、バインダー化合物が有する反応基と反応可能なものであれば特に制限はなく、例えばバインダー化合物がヒドロキシル基を有する場合にはイソシアネート基、カルボジイミド基或いは金属アルコキサイドなどを有する架橋剤が、メルカプト基を

有する場合はイソシアネート基、カルボジイミド基或いはエポキシ基などを有する架橋剤が、カルボキシル基を有する場合はオキセタン基、カルボジイミド基、オキサジン基或いは金属アルコキサイドなどを有する架橋剤が、アミノ基有する場合はイソシアネート基、エポキシ基或いは酸無水物などを有する架橋剤が、エポキシ基を有する場合にはメルカプト基、アミノ基、カルボキシル基或いはスルホン酸基などを有する架橋剤が、オキセタン基を有する場合にはカルボキシル基或いはスルホン酸基などを有する架橋剤が、イソシアネート基を有する場合にはヒドロキシル基、メルカプト基或いはアミノ基などを有する架橋剤が、カルボジイミド基を有する場合にはヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基或いはスルホン酸基、オキサジン基を有する場合にはカルボキシル基或いはスルホン酸基などを有する架橋剤を用いることができる。なお架橋剤は初めから反応性基を有するバインダー樹脂と反応することができる官能基を有していたものでもよいし、熱または光など別のエネルギーを加えることにより官能基を発現しうるプレカーサのような架橋剤であってもよい。

【0060】

なお、これらは一種単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良く、通常ホログラフィック記録用組成物中0.1質量%以上、70質量%以下であり、更には0.5質量%以上、50質量%以下にするのが好ましい。

【0061】

次に、ホログラフィック記録用組成物の必須成分である分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）について説明する。

【0062】

本発明で用いられる分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物としては、エチレン性二重結合を有する化合物で有れば特に制限なく用いることができるが、記録メディアにした際の基材との密着やバインダー化合物（A）との相溶性などを考慮する場合には、分子内にアシルオキシ基或いはアシルアミド基を有する化合物が好ましく、更にラジカル重合する際の立体障害の点から（メタ）アクリロイル基を有する化合物がより好ましい。なお、本発明でいう（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基またはメタクリロイル基を表す。

【0063】

このような（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、（メタ）アクリロイル基を1個有する化合物としてフェノール、ノニルフェノール及び2-エチルヘキサノールの（メタ）アクリレートや（メタ）アクリルアミド、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリレートや（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。（メタ）アクリロイル基を2個有する化合物としては、ビスフェノールA、イソシアヌル酸及びフルオレンのジ（メタ）アクリレートや（メタ）アクリルアミド並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレートや（メタ）アクリルアミド、エチレングリコールやプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレートや（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。（メタ）アクリロイル基を3個有する化合物としては、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及びイソシアヌル酸のトリ（メタ）アクリレートやトリ（メタ）アクリルアミド、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレートやトリ（メタ）アクリルアミド等があり、（メタ）アクリロイル基を4個以上有する化合物としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレートやポリ（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。また、ウレタン結合を主鎖とするウレタンアクリレート、エステル結合を主鎖とするポリエステルアクリレート、エポキシ化合物にアクリル酸を付加したエポキシ（メタ）アクリレート等の従来公知のアクリルまたはアクリルアミド系モノマー・オリゴマーなども本発明においては適時選択して用いることができる。

【0064】

なお、複数個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物においては（メタ）アクリレート単独或いは（メタ）アクリルアミドを単独に有していてもよいし、（メタ）アクリレートと（メタ）アクリルアミドを有した化合物であってもよい。

【0065】

また、前述した反応性基を有するバインダー化合物（A）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（D）から形成されるバインダーマトリックスに対して、拡散重合で得られるエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）の重合

体との屈折率差をより顕著に持たせるためには、該重合性化合物の屈折率としてバインダー化合物 (A) 及び／または架橋剤 (D) よりも高いものを用いるか、或いは低いものを用いるのが好ましい。特にバインダー化合物 (A) 及び／または架橋剤 (D) の屈折率が 1.50 前後の化合物を用いる場合に、重合性化合物 (B) としては 1.55 以上の化合物を用いるのが高屈折率の重合性化合物 (B) の重合体を得られることから好ましい。

【0066】

なお、これらの分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物 (B) は、一種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用しても良く、通常ホログラフィック記録用組成物中 2 質量%以上、80 質量%以下であり、更には 5 質量%以上、70 質量%以下にするのが好ましい。

【0067】

更に本発明では、上記の必須成分以外に応性基を有するバインダー化合物 (A) とバインダー化合物 (A) の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤 (D) との反応を促進する目的で反応促進剤、記録後の熱収縮を防止する目的で熱膨張剤、記録用組成物調製時の熱重合を防止するための熱重合防止剤、記録用組成物調製時の液粘度を調整するための可塑剤或いは熱溶融性化合物などを必要に応じて適時選択して用いてもよい。

【0068】

次に、本発明のホログラフィック記録メディアについて詳述する。

本発明のホログラフィック記録メディアは、第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持され、該ホログラフィック記録層が反応性基を有するバインダー化合物 (A)、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物 (B)、光重合開始剤 (C) 及び前記反応性基を有するバインダー化合物 (A) の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤 (D) を含み、かつ該光重合開始剤 (C) として少なくとも前記一般式 (1) で表される化合物を含むことを特徴としている。

【0069】

なお、ここで言う反応性基を有するバインダー化合物 (A)、分子内にエチレ

ン性二重結合を有する重合性化合物（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）、前記反応性基を有するバインダー化合物（Ａ）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（Ｄ）及び光重合開始剤（Ｃ）として少なくとも記録層中に含有される一般式（１）で表される化合物は、上述のホログラフィック記録用組成物で詳述したものと同義である。

【0070】

次に、記録メディアを構成する第一の基材及び第二の基材について説明する。なお、ここで言う第一の基材とは記録メディアに対して、情報を記録するためのホログラフィック露光する際に情報光及び参照光が入射する側の基材或いは再生するための再生光を照射する側の基材のことであり、第二の基材とは前記第一基材とはホログラフィック記録層を挟んで反対の基材のことを指す。

【0071】

本発明の記録メディアに用いられる第一の基材及び第二の基材としては、透明であり使用環境温度で伸縮や曲がりが発生しないもの、更には上述した記録用組成物に対して不活性なものであれば特に制限なく用いることができ、このような基材としては、石英ガラス、ソーダガラス、カリガラス、鉛クリスタルガラス、ほう珪酸ガラス、アルミノ珪酸ガラス、チタンクリスタルガラス或いは結晶化ガラスなどのガラス、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン及びポリエーテルスルホン、ポリイミド、アミドやポリエーテルイミドなどのポリイミド、ポリアミド、環状オレフィン系開環重合物などのポリオレフィンなどの各種樹脂を挙げることができる。

【0072】

前述の基材の中で、ホログラフィック露光する際の環境温度や湿度に対する厚み変動や気体透過性、ホログラフィック露光時に使用する光源波長の光の透過率の観点から、情報光及び参照光が入射する側である第一の基材の材質としてはガラスにするのがより好ましい。また、第二基材は第一基材同様材質としてはガラスが好ましいが、ホログラフィック記録された情報をＣＣＤで読み出す際に焦点補正機構を設けた装置であれば、伸縮率や厚み変動が押さえられたガラスのような基材ではなく樹脂からなる基材であってもよい。

【0073】

また、情報光及び参照光が入射する側の第一の基材の入射する光の透過率は70%以上が好ましく、更には80%以上がホログラフィック記録層に到達する光のロスが少ないことからより好ましい。このように透過率をなるべく上げるためには、ホログラフィック記録層が積層された面とは反対の第一の基材面に反射防止処理を施したものが好ましく、このような反射防止処理としては第一の基材よりも屈折率が低ければ特に制限はないが、例えば AlF_3 、 MgF_2 、 $\text{AlF}_3 \cdot \text{MgF}_2$ 、 CaF_2 等の無機金属フッ化物、フッ化ビニリデン、テフロン(R)などのフッ素原子を含有すホモポリマー、コポリマー、グラフト重合体、ブロック重合体更にはフッ素原子を含有する官能基で修飾した変性ポリマー等の有機フッ化物などが、基材として前述で詳述したものよりも屈折率が低くなることから好ましい。

【0074】

なお、基材上にフッ素系の化合物からなる層を設ける方法としては、支持体やフッ素系の化合物の種類により一概に決めることはできないが、ゾルゲル法、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法或いは塗工法などの公知の方法、或いは特開平7-27902号、特開2001-123264号、同2001-264509号等公報等に記載された方法などを適時選択して用いることができる。

【0075】

このような反射防止層は基材の表面処理や材質などにより一概に規定することはできないが、通常0.001~20 μm の範囲であり、好ましくは0.005~10 μm の範囲である。

【0076】

また、特開2002-123949号、世界特許99/57719号等のホログラフィック記録・再生装置に用いられるような記録メディアに対しては第二の基材ホログラフィック記録層が積層される面或いはその反対面に反射層が設けられることが好ましく、このように反射層を設ける場合には反射させる光の波長に対して反射率を70%以上にするのが好ましく、更には80%以上にするのがより好ましい。

【0077】

このような反射層は、所望する反射率が得られれば特に材質に制限はないが、通常、金属などの薄膜を基材表面に設けることにより積層することができる。例えば、このような反射層を形成するためには真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの公知の方法によって金属薄膜として、金属の単結晶または多結晶として設けることができ、蒸着するために用いられる金属としては、アルミニウム、亜鉛、アンチモン、インジウム、セレン、錫、タンタル、クロム、鉛、金、銀、白金、ニッケル、ニオブ、ゲルマニウム、珪素、モリブデン、マンガン、タングステン、パラジウム等の金属を1種或いは2種以上併用などにより形成することができる。この金属薄膜層の厚みは、基材の表面性や材質により一概に規定することはできないが、通常1～3000nmの範囲であり、好ましくは5～2000nmの範囲である。

【0078】

一方、ホログラフィック記録メディアにおいては、ホログラフィック記録層をできるだけ厚くすることで、高記憶容量の記録メディアを作製することができるが、該記録メディアの使用環境や記録された情報の読み取り誤差などを考慮した場合、本発明においては、第一基材の厚みを d_1 、第二基材の厚みを d_2 、ホログラフィック記録層の厚みを D_h とした時に、 $0.15 \leq D_h / (d_1 + d_2) \leq 2.0$ の関係を満たすことが好ましい。

【0079】

ここで、 $0.15 > D_h / (d_1 + d_2)$ ではホログラフィック記録層の厚みを厚くできないし、或いはたとえ記録層の厚くしたとしても基材の厚みが厚くなり、記録メディア全体の厚みが厚くなってしまう。この場合、記録メディア単体としての質量が重くなり、ひいては装置の駆動系への負荷が生じる場合があることから好ましくない。また、 $D_h / (d_1 + d_2) > 2.0$ の場合には、記録層の厚みを確保しつつ記録メディアの厚みを薄くすることはできるが、基材の厚みに対して記録層の厚みが厚くなり、記録メディアの面精度や使用環境温度における記録層の厚みムラ、更には不慮の応力が掛かった際に記録層の厚み変動したり第一基材と第二基材がずれてしまう場合があることから好ましくない。

【0080】

更に、ホログラフィック露光時のエネルギー損失の面から、第一基材の厚み d_1 、第二基材の厚み d_2 の関係が $d_1 \leq d_2$ であることが好ましく、また記録メディアの平面性を確保するためには d_1 と d_2 の厚みの比率としては $0.20 \leq d_1 / d_2 \leq 1.00$ の範囲にするのがより好ましい。

【0081】

また、ホログラフィック記録層の厚み D_h としては記録層の回折効率やダイナミックレンジ、空間分解能などにより一概に決められないが、通常 $200 \mu\text{m}$ 以上、 2.0 mm 以下であることが好ましく、 $200 \mu\text{m}$ 未満では高記憶容量の記録メディアを得ることができず、 2.0 mm よりも厚い場合には、記録メディアの面精度や使用環境温度における記録層の厚みムラが生じる場合があることから好ましくない。

【0082】

一方記録メディアの形状としては、ホログラフィック記録・再生装置に適したものであれば特に制限はないが、例えば米国特許 5,719,691 号、特開 2002-123949 号等に記載された装置に用いるものであればディスク状をしたものが好ましく、世界特許 99/57719 号などに記載された装置を用いるのであればカード状のものが好ましい。

【0083】

上述で詳述した、記録メディアの作製する方法としては、セーフライト下で常温或いは必要に応じて加温してホログラフィック記録用組成物を混合することによりホログラフィック記録層形成組成物を調製し、ホログラフィック露光時の重合阻害を押さえるために脱気した後に、第一の基材上に常温或いは必要に応じて加温したホログラフィック記録層形成組成物を付し、次いで第二の基材を所定の記録層の厚みとなるように気泡が入らないように貼合後、最後に端部を封止することにより記録メディアを製造することができる。また、セーフライト下で第一の基材と第二の基材を所定の間隙を有するように型に固定し、常温或いは必要に応じて加温したホログラフィック記録用組成物を気泡が入らないように射出成形、若しくは気泡が入らないように減圧吸引させることにより第一の基材

と第二の基材間に充填し、最後に端部を封止することにより記録メディアを作製することができる。なお、ここで言うセーフライト下とは、光重合開始剤が活性となる光の波長及びバインダーマトリックス形成時に光を用いる場合に使用する光の波長をカットした状態での作業を指す。

【0084】

また、貼合により記録メディアを作製する場合には、ホログラフィック記録層形成組成物を前述したように第一の基材上ではなく、第二の基材上に付してもよいし、第一及び第二の基材の両方に付してもよい。更に、第一の基材、ホログラフィック記録層及び第二の基材の端部を封止する場合には、封止できるような液状の封止材を架橋させ封止させてもよいし、予め所定の厚みとなるリング上の封止材などを用いて封止させてもよい。

【0085】

次に、ホログラフィック記録メディアに情報を記録する方法について詳述する。

【0086】

本発明のホログラフィック記録方法に於ける第一の態様は、第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持され、該ホログラフィック記録層が反応性基を有するバインダー化合物（A）、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）及び前記反応性基を有するバインダー化合物（A）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（D）を含み、かつ該光重合開始剤（C）として少なくとも前記一般式（1）で表される化合物を含むホログラフィック記録メディアにホログラフィック記録する方法において、ホログラフィック露光の前に反応性基を有するバインダー化合物（A）と官能基を有する架橋剤（D）とを熱または光重合開始剤（C）を活性化させない光照射により架橋させた後に、記録したい情報を基にしたホログラフィック露光を行い、光重合開始剤（C）を活性化させ、この活性種により分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）を拡散重合させることによりホログラフィック記録メディアに情報を記録することを特徴としている。

【0087】

一般に厚膜の層を付す場合には希釈するための溶剤を無しに記録層形成組成物を調製するため、固体或いは高粘度の組成物では、均一膜厚を得る或いは組成物調製時に巻き込まれた気泡の除去が難しくなる。そのため、記録層形成組成物を調製した際に常温または加温した状態で流動性が必要となる。この記録層形成組成物が特に常温で液状でかつ低粘度の場合には、記録メディアとして平面性を確保するのが難しかったり、ホログラフィック露光で情報を記録した後の、重合性化合物（B）の拡散重合して形成された重合体が記録層内で位置がずれてしまう可能性があるのが好ましくない。

【0088】

そこで、上述の必須成分を含有するホログラフィック記録メディアに対して、ホログラフィック露光の前に反応性基を有するバインダー化合物（A）と官能基を有する架橋剤（D）とを熱または光重合開始剤（C）を活性化させない光照射により架橋させることにより、バインダーマトリックスを形成させることにより平面性の確保と、重合性化合物（B）の拡散重合して形成された重合体の記録層内での移動を防止させることができる。

【0089】

このように、バインダーマトリックスが形成された後で、記録したい情報を基にしたホログラフィック露光を行い、光重合開始剤（C）を活性化させ、この活性種により分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）を拡散重合させることによりホログラフィック記録メディアに情報を記録することができる。

【0090】

なお、本記録方法におけるバインダーマトリックスを形成させるための架橋反応は、反応性基を有するバインダー化合物（A）と官能基を有する架橋剤（D）を全て反応させてもよいし、実技上支障の生じない範囲で一部のみ反応させてもよい。更に、ホログラフィック記録メディアに情報を記録し終えた後には、記録されたホログラフィック情報を固定化する目的で、光及び必要に応じて加えられる熱により、残っている反応性基を有するバインダー化合物（A）と官能基を有する架橋剤（D）、及び分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B

）を重合させてしまうのが好ましい。この場合、露光に用いる光は記録メディア全体に一括露光させるのが好ましい。

【0091】

本発明のホログラフィック記録方法に於ける第二の態様は、第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持され、該ホログラフィック記録層が反応性基を有するバインダー化合物（A）、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）及び前記反応性基を有するバインダー化合物（A）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（D）を含み、かつ該光重合開始剤（C）として少なくとも前記一般式（1）で表される化合物を含むホログラフィック記録メディアにホログラフィック記録する方法において、記録したい情報を基にしたホログラフィック露光を行い、光重合開始剤（C）を活性化させ、この活性種により分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）を拡散重合させることによりホログラフィック記録メディアに情報を記録し、ホログラフィック記録メディアへの情報記録が終了した後に、更にホログラフィック記録メディア全体に熱または光照射を行うことにより記録された情報を安定化させること特徴としている。

【0092】

本態様は、前述の第一の態様とは異なり、記録層形成組成物を調製した際に、加温した状態では流動性するが常温では流動しない組成物、或いは剪断応力が加わらない限り常温でゲル化しているようなチキソ性がある記録層形成組成物により記録層が形成されたホログラフィック記録メディアに対して有効な記録方法である。

【0093】

このような記録メディアにおいては、該記録メディアの平面性の確保と、重合性化合物（B）の拡散重合して形成された重合体の移動防止に対しては、実技上問題ないレベルにすることはできるが、ホログラフィック記録メディアに情報を記録し終えた後に、記録されたホログラフィック情報を固定化する目的で、光及び必要に応じて加えられる熱により、残っている反応性基を有するバインダー化合物（A）と官能基を有する架橋剤（D）、及び分子内にエチレン性二重結合を

有する重合性化合物 (B) を重合させてしまうのが好ましく、この場合、露光に用いる光は記録メディア全体に一括露光させるのが好ましい。

【0094】

また、本発明のホログラフィック記録メディアを記録・再生する方法及び装置としては、各種提案されているものの中で本発明の記録メディアに対して記録・再生可能なものであれば適時使用でき、そのような記録・再生する方法及び装置としては例えば米国特許 5, 719, 691号、同 5, 838, 467号、同 6, 163, 391号、同 6, 414, 296号、米国公開公報 2002-136143号、特開平 9-305978号、同 10-124872号、同 11-219540号、特開 2000-98862号、同 2000-298837号、同 2001-23169号、同 2002-83431号、同 2002-123949号、同 2002-123948号、同 2003-43904号、世界特許 99/57719号、同 02/05270号、同 02/75727号等に記載されたものの挙げることができる。上述したような記録・再生する方法及び装置に用いられるレーザーとして光源としては、記録メディア中の光重合開始剤を活性化しホログラフィック記録可能、及び記録されたホログラムを読み取ることのできるレーザー光源であれば特に制限なく用いることができ、このような光源としては青色領域の半導体レーザー、アルゴンレーザー、He-Cdレーザー、周波数2倍YAGレーザー、He-Neレーザー、Krレーザー、近赤外領域の半導体レーザーなどを挙げることができる。

【0095】

【実施例】

以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。

【0096】

《ホログラフィック記録層形成組成物の調製》

(ホログラフィック記録層形成組成物 1)

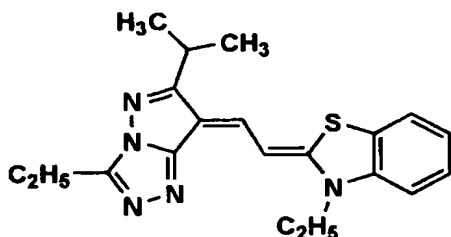
98.86質量%の4-クロルフエニルアクリレート(屈折率1.536)及び1.14質量%のジブチルスズジラウリレートを含む溶液1を調製した。次い

で、セーフライト下で溶液 1 を 1.70 g、ジイソシアネート末端ポリプロピレングリコール（分子量＝2471）を 25.19 g、 α 、 ω －ジヒドロキシポリプロピレングリコール（分子量＝425）4.70 g を混合し、別途調製した 5.10 g の 4－クロルフェニルアクリレート（前出）と 0.063 g の光重合開始剤〔チバ・スペシャルケミカル社製、イルガキュア 784〕及び 0.0063 g の増感色素（Dye－1）を含む開始剤溶液 1 を前述の溶液に添加した。最後に調製した組成物を窒素で脱空気を施した後、超音波洗浄器で内包されている気体成分を除去し、比較となるホログラフィック記録層形成組成物 1 を調製した。

【0097】

【化 5】

Dye－1



【0098】

（ホログラフィック記録層形成組成物 2）

9.697 g のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（共栄社化学（株）製、エポライト 200P）と 6.042 g のペンタエリスリトール（テトラキスメルカプトプロピオネート）及び 0.840 g の 2,4,6－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールを混合し溶液 2 を調製した。別途調製した 2.194 g の 4－ブロモスチレン（屈折率 1.594）と 0.126 g の光重合開始剤〔チバ・スペシャルケミカル社製、イルガキュア 784〕及び 0.0126 g の増感色素（Dye－1）を含む開始剤溶液 2 を前述の溶液 2 に添加した。最後に調製した組成物を窒素で脱空気を施した後、超音波洗浄器で内包されている気体成分を除去し、比較となるホログラフィック記録層形成組成物 2 を調製した。

。

【0099】

(ホログラフィック記録層形成組成物3)

9.697 gのポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(共栄社化学(株)製、エポライト200P)と6.042 gのペンタエリスリトール(テトラキスメルカプトプロピオネート)及び0.840 gの2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを混合し溶液2を調製した。別途調製した2.189 gの4-クロルフェニルアクリレート(屈折率1.536)と0.126 gの光重合開始剤[チバ・スペシャルケミカル社製、イルガキュア784]及び0.0126 gの増感色素(Dye-1:前出)を含む開始剤溶液3を前述の溶液2に添加した。最後に調製した組成物を窒素で脱空気を施した後、超音波洗浄器で内包されている気体成分を除去し、比較となるホログラフィック記録層形成組成物3を調製した。

【0100】

(ホログラフィック記録層形成組成物4~14)

前述のホログラフィック記録層形成組成物1の調製で使用した光重合開始剤及び増感色素の替わりに、表1に示した光重合開始剤(C)を用いた以外はホログラフィック記録層形成組成物1と同様の方法で調製することによりホログラフィック記録層形成組成物4~14を調製した。

【0101】

(ホログラフィック記録層形成組成物15~19)

前述のホログラフィック記録層形成組成物2の調製で使用した光重合開始剤及び増感色素の替わりに、表1に示した光重合開始剤(C)を用いた以外はホログラフィック記録層形成組成物2と同様の方法で調製することによりホログラフィック記録層形成組成物15~19を調製した。

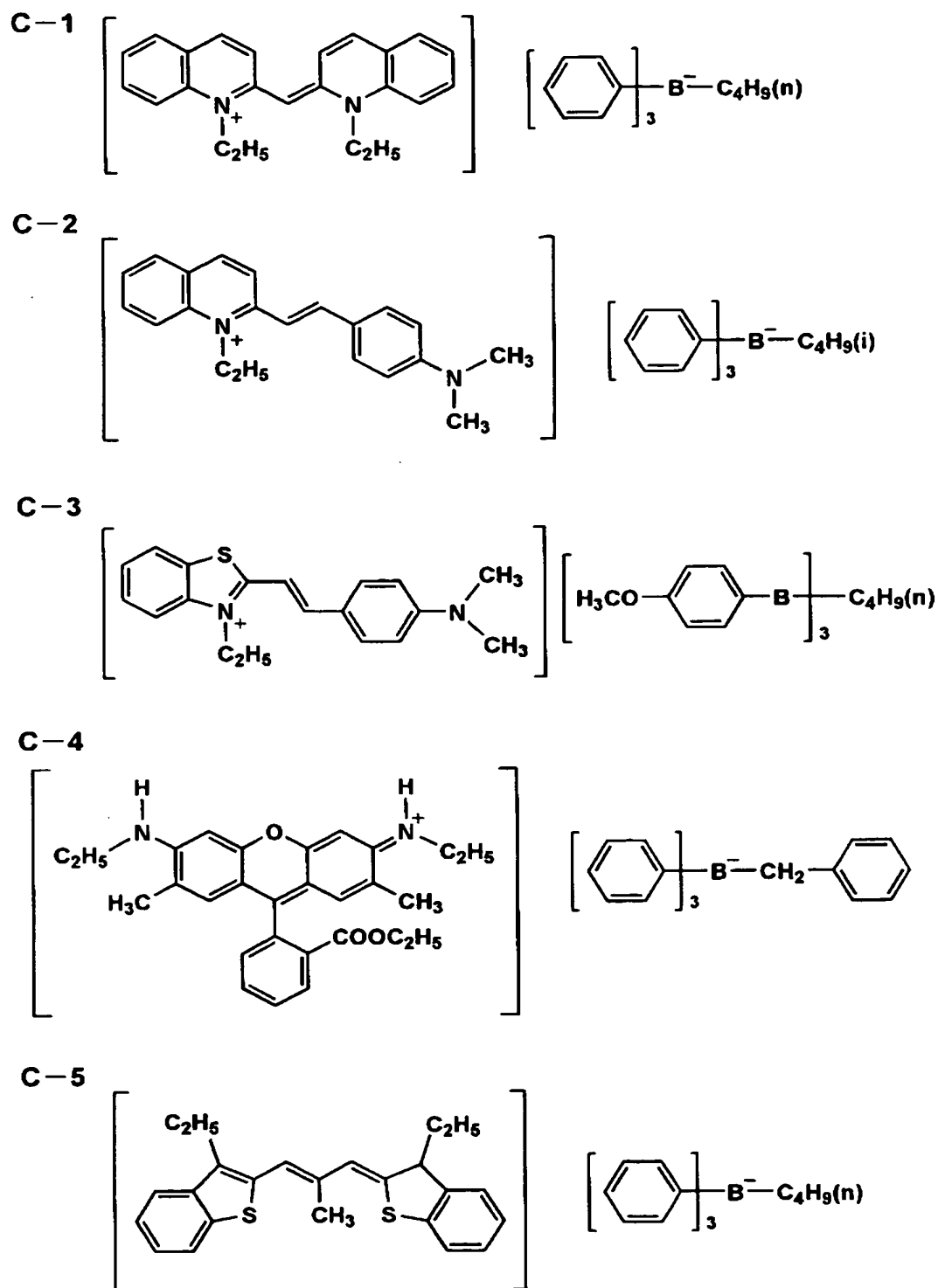
【0102】

【表 1】

	光重合開始剤(C)	
	種類	添加量 [g]
ホログラフィック記録層形成組成物4	C-1	0.074
ホログラフィック記録層形成組成物5	C-1	0.110
ホログラフィック記録層形成組成物6	C-2	0.071
ホログラフィック記録層形成組成物7	C-3	0.083
ホログラフィック記録層形成組成物8	C-4	0.092
ホログラフィック記録層形成組成物9	C-5	0.080
ホログラフィック記録層形成組成物10	C-8	0.091
ホログラフィック記録層形成組成物11	C-9	0.097
ホログラフィック記録層形成組成物12	C-10	0.096
ホログラフィック記録層形成組成物13	C-11	0.090
ホログラフィック記録層形成組成物14	C-12	0.087
ホログラフィック記録層形成組成物15	C-1	0.147
ホログラフィック記録層形成組成物16	C-2	0.141
ホログラフィック記録層形成組成物17	C-6	0.169
ホログラフィック記録層形成組成物18	C-7	0.203
ホログラフィック記録層形成組成物19	C-12	0.173

【0103】

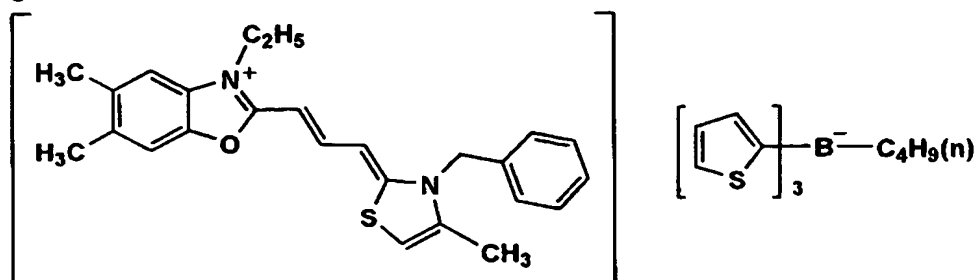
【化 6】



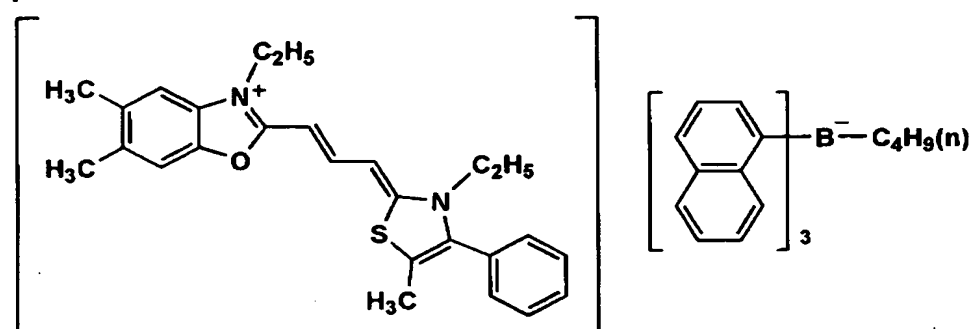
【0104】

【化7】

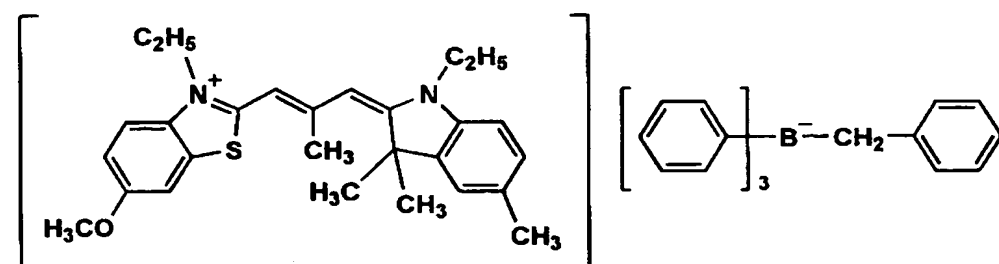
C-6



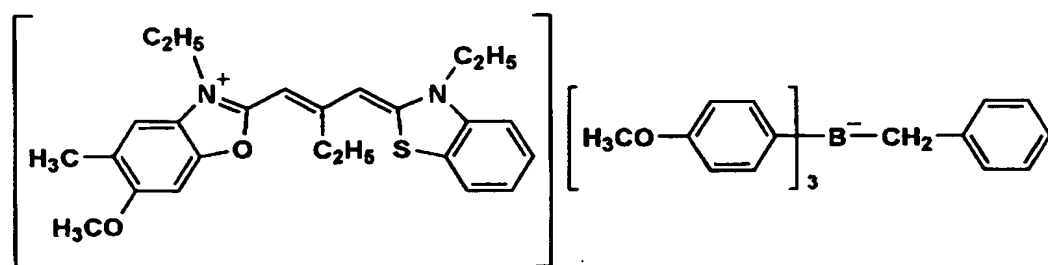
C-7



C-8



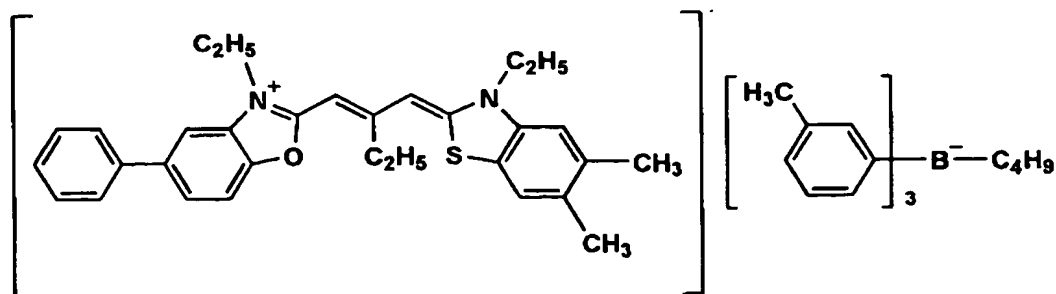
C-9



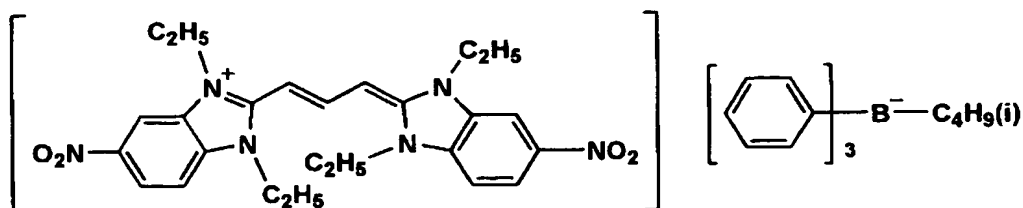
【0105】

【化 8】

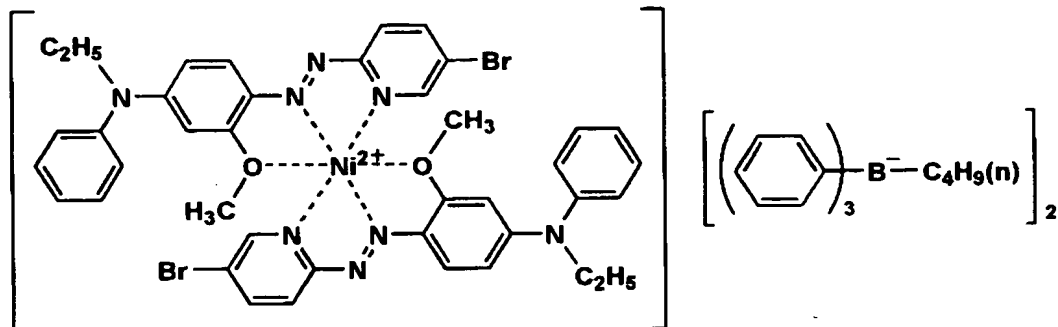
C-10



C-11



C-12



【0106】

(ホログラフィック記録層形成組成物 20～27)

9. 697 gのエポキシプロポキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン [チッソ (株) 製、サイラプレーン FM-5511] と 2.953 g のペンタエリスリトール (テトラキスメルカプトプロピオネート) 及び 0.411 g の 2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールを混合し溶液 4 を調製した。次いでこの溶液 4 に、表 2 に示した (メタ) アクリロイル基を有する化合物 (B) と光重合開始剤 (C) を添加し攪拌溶解させ均一溶液とした。最後にこの均一溶

液を窒素で脱空気を施した後、超音波洗浄器で内包されている気体成分を除去し、ホログラフィック記録層形成組成物 2 0 ～ 2 7 を調製した。

【 0 1 0 7 】

【表 2】

	(メタ) アクリロイル基を有する化合物(B)			光重合開始剤(C)	
	種類	屈折率	添加量 [g]	種類	添加量 [g]
ホログラフィック記録層形成組成物20	B-1	1.536	2.189	C-4	0.182
ホログラフィック記録層形成組成物21	B-1/B-2	1.536/1.546	1.532/1.060	C-1	0.147
ホログラフィック記録層形成組成物22	B-3	1.553	3.72	C-1	0.147
ホログラフィック記録層形成組成物23	B-4	1.548	3.888	C-1	0.147
ホログラフィック記録層形成組成物24	B-4/B-6	1.548/1.583	1.944/1.452	C-1	0.147
ホログラフィック記録層形成組成物25	B-5	1.576	2.904	C-4	0.182
ホログラフィック記録層形成組成物26	B-6	1.583	2.904	C-12	0.173
ホログラフィック記録層形成組成物27	B-1/B-7	1.536/1.597	1.751/1.085	C-4	0.182

B-1: 4-クロロフルフェニルアクリレート

B-2: ビスフェノールA E0変性ジアクリレート [東亜合成 (株) 製、アロニクスM210]

B-3: パラクミルフェノキシエチレングリコールメタクリレート [新中村化学 (株) 製、NKエステルCMP-1E]

B-4: パラクミルフェノキシエチレングリコールアクリレート [新中村化学 (株) 製、NKエステルA-CMP-1E]

B-5: ヒドロキシエチル化 α -フェニルフェノールアクリレート [新中村化学 (株) 製、NKエステルA-L4]B-6: ヒドロキシエチル化 β -ナフトールアクリレート [新中村化学 (株) 製、NKエステルA-NP-1E]

B-7: 9,9-ビス (3-フェニル-4-アクリロイルポリオキシエトキシ) フルオレン

【0108】

(ホログラフィック記録層形成組成物 28 ~ 38)

表 3 に示した反応性基を有するバインダー化合物 (A) と 2. 4 1 3 g のヒドロキシエチル化 β -ナフトールアクリレート [新中村化学 (株) 製、NK エステル A-NP-1 E] 及び光重合開始剤 1 0. 2 0 1 g を添加し攪拌溶解させ均一溶液 4 とした。これに表 3 記載の前記反応性基を有するバインダー化合物 (A) の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤 (D) 及び架橋促進剤 (E) を添加攪拌して均一溶液とした後、窒素で脱空気を施し、最後に超音波洗浄器で内包されている気体成分を除去し、ホログラフィック記録層形成組成物 2 8 ~ 3 8 を調製した。

【 0 1 0 9 】

【表 3】

	バインダー化合物(A)		架橋剤(D)		架橋促進剤(E)	
	種類	添加量 [g]	種類	添加量 [g]	種類	添加量 [g]
ホログラフィック記録層形成組成物28	A-1	15.740	D-4	0.393	E-3	0.33
ホログラフィック記録層形成組成物29	A-2	9.385	D-1	6.354	E-1	0.883
ホログラフィック記録層形成組成物30	A-2	15.740	D-4	0.472	E-3	0.396
ホログラフィック記録層形成組成物31	A-3	9.056	D-2	6.683	—	—
ホログラフィック記録層形成組成物32	A-3	13.048	D-3	2.691	E-2	0.029
ホログラフィック記録層形成組成物33	A-4	13.289	D-3	2.45	E-2	0.026
ホログラフィック記録層形成組成物34	A-6	15.740	D-5	0.315	—	—
ホログラフィック記録層形成組成物35	A-2/A-5	12.592/3.148	D-5	0.315	—	—
ホログラフィック記録層形成組成物36	A-2/A-6	13.379/2.361	D-5	0.315	E-3	0.265
ホログラフィック記録層形成組成物37	A-2/A-7	12.592/3.148	D-5	0.315	—	—
ホログラフィック記録層形成組成物38	A-2/A-8	13.772/1.968	D-5	0.315	E-3	0.265
A-1: エポキシプロポキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン [チッソ (株) 製、サイラプレーン FM-5511]						
A-2: エポキシプロポキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン [Gelest社製、DMS-E01]						
A-3: アミノプロピル末端ポリジメチルシロキサン [Gelest社製、DMS-A11]						
A-4: アルコール変性ポリジメチルシロキサン [チッソ (株) 製、サイラプレーン FM-4411]						
A-5: 3-エチル-3-(フェノキシメチル) オキセタン						
A-6: ジ [1-エチル (3-オキセタニル)] メチルエーテル						
A-7: 3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル) オキセタン						
A-8: 1,4-ビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メトキシ] メチル ベンゼン						
D-1: ペンタエリスリトール (テトラキスメルカプトプロピオネート)						
D-2: ビスフェノール A P0変性ジグリシジルエーテル [共栄社化学 (株) 製、エポライト 3002]						
D-3: 2-イソシアナートエチル-2,6-ジイソシアナートカプロエート [協和醗酵 (株) 製、LTI]						
D-4: スルホニウム化合物 [三新化学 (株) 製、サンエード SI-60]						
D-5: スルホニウム化合物 [三新化学 (株) 製、サンエード SI-20]						
E-1: 2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール						
E-2: ジブチルスズジラウレート						
E-3: 1,4-ビス (p-トルエンスルホニルオキシ) シクロヘキサン						

【0110】

《ホログラフィック記録メディアの作製》

(作製方法 1)

第一基材と第二基材として、厚み 0.5 mm のガラスの片面を 532 nm の波長に対して垂直な入射光による反射率が 0.1 % となるように反射防止処理した。この第一基材の反射防止処理していない面上に表 4 記載の厚みを有する透明ポリエチレンテレフタレートシートをスペーサーとし、表 4 に記載したホログラフィック記録層形成組成物を第一基材に付し、次いで第二基材の反射防止処理していない面をホログラフィック記録層形成組成物上に空気層を巻き込まないように貼合しスペーサーを介して第一基材と第二基材を貼合させた。最後に、端部を湿分硬化型の接着剤で封止し、室温で 24 時間放置させホログラフィック記録メディアを作製した。

【0111】

(作製方法 2)

作製方法 1 と同様の方法で、端部を湿分硬化型の接着剤で封止した後に、45℃で 24 時間放置させ表 4、5 に記載のホログラフィック記録メディアを作製した。

【0112】

(作製方法 3)

厚み 0.5 mm のガラスの片面を 532 nm の波長に対して垂直な入射光による反射率が 0.1 % となるように反射防止処理を施すことにより第一基材を、厚み 0.5 mm のガラスの片面を 532 nm の波長に対して垂直な入射光による反射率が 90 % となるようにアルミ蒸着を施し第二基材をそれぞれ作製した。次いで、前述の第一基材の反射防止処理していない面上に表 6 記載の厚みを有する透明ポリエチレンテレフタレートシートをスペーサーとし、表 6 に記載したホログラフィック記録層形成組成物を第一基材に付し、次いで第二基材のアルミ蒸着した面をホログラフィック記録層形成組成物上に空気層を巻き込まないように貼合しスペーサーを介して第一基材と第二基材を貼合させた。最後に、端部を湿分硬化型の接着剤で封止し、室温で 24 時間放置させホログラフィック記録メディアを作製した。

【0113】

(作製方法 4)

作製方法3と同様の方法で、端部を湿分硬化型の接着剤で封止した後に、45℃で24時間放置させ表6に記載のホログラフィック記録メディアを作製した。

【0114】

【表4】

ホログラフィック 記録メディアNo.	ホログラフィック 記録層形成組成物No.	作製方法	厚み(mm)
記録メディア1	組成物2	作製方法1	0.20
記録メディア2	組成物2	作製方法1	0.50
記録メディア3	組成物3	作製方法1	0.20
記録メディア4	組成物4	作製方法1	0.20
記録メディア5	組成物5	作製方法1	0.20
記録メディア6	組成物5	作製方法1	0.50
記録メディア7	組成物11	作製方法1	0.20
記録メディア8	組成物13	作製方法1	0.20
記録メディア9	組成物14	作製方法1	0.20
記録メディア10	組成物15	作製方法1	0.20
記録メディア11	組成物15	作製方法1	0.50
記録メディア12	組成物16	作製方法1	0.20
記録メディア13	組成物17	作製方法1	0.20
記録メディア14	組成物18	作製方法1	0.20
記録メディア15	組成物19	作製方法1	0.20
記録メディア16	組成物20	作製方法1	0.20
記録メディア17	組成物21	作製方法1	0.20
記録メディア18	組成物21	作製方法1	0.50
記録メディア19	組成物22	作製方法1	0.20
記録メディア20	組成物23	作製方法1	0.20
記録メディア21	組成物24	作製方法1	0.20
記録メディア22	組成物29	作製方法1	0.20
記録メディア23	組成物29	作製方法1	0.50
記録メディア24	組成物1	作製方法2	0.20
記録メディア25	組成物1	作製方法2	0.50
記録メディア26	組成物3	作製方法2	0.20
記録メディア27	組成物4	作製方法2	0.20
記録メディア28	組成物5	作製方法2	0.20
記録メディア29	組成物5	作製方法2	0.50
記録メディア30	組成物6	作製方法2	0.20
記録メディア31	組成物7	作製方法2	0.20

【0115】

【表5】

ホログラフィック 記録メディアNo.	ホログラフィック 記録層形成組成物No.	作製方法	厚み(mm)
記録メディア32	組成物8	作製方法2	0.20
記録メディア33	組成物9	作製方法2	0.20
記録メディア34	組成物10	作製方法2	0.20
記録メディア35	組成物11	作製方法2	0.20
記録メディア36	組成物12	作製方法2	0.20
記録メディア37	組成物13	作製方法2	0.20
記録メディア38	組成物14	作製方法2	0.20
記録メディア39	組成物20	作製方法2	0.20
記録メディア40	組成物21	作製方法2	0.20
記録メディア41	組成物21	作製方法2	0.50
記録メディア42	組成物25	作製方法2	0.20
記録メディア43	組成物26	作製方法2	0.20
記録メディア44	組成物27	作製方法2	0.20
記録メディア45	組成物27	作製方法2	0.50
記録メディア46	組成物29	作製方法2	0.20
記録メディア47	組成物29	作製方法2	0.50
記録メディア48	組成物32	作製方法2	0.20
記録メディア49	組成物33	作製方法2	0.20
記録メディア50	組成物34	作製方法2	0.20
記録メディア51	組成物35	作製方法2	0.20
記録メディア52	組成物36	作製方法2	0.20
記録メディア53	組成物36	作製方法2	0.50
記録メディア54	組成物37	作製方法2	0.20
記録メディア55	組成物38	作製方法2	0.20

【0116】

【表 6】

ホログラフィック 記録メディアNo.	ホログラフィック 記録層形成組成物No.	作製方法	厚み(mm)
記録メディア56	組成物2	作製方法3	0.20
記録メディア57	組成物2	作製方法3	0.50
記録メディア58	組成物3	作製方法3	0.20
記録メディア59	組成物3	作製方法3	0.50
記録メディア60	組成物15	作製方法3	0.20
記録メディア61	組成物16	作製方法3	0.20
記録メディア62	組成物17	作製方法3	0.20
記録メディア63	組成物18	作製方法3	0.20
記録メディア64	組成物19	作製方法3	0.20
記録メディア65	組成物20	作製方法3	0.20
記録メディア66	組成物21	作製方法3	0.20
記録メディア67	組成物22	作製方法3	0.20
記録メディア68	組成物23	作製方法3	0.20
記録メディア69	組成物24	作製方法3	0.20
記録メディア70	組成物25	作製方法3	0.20
記録メディア71	組成物27	作製方法3	0.20
記録メディア72	組成物27	作製方法3	0.50
記録メディア73	組成物29	作製方法3	0.20
記録メディア74	組成物1	作製方法4	0.20
記録メディア75	組成物1	作製方法4	0.20
記録メディア76	組成物3	作製方法4	0.20
記録メディア77	組成物3	作製方法4	0.20
記録メディア78	組成物8	作製方法4	0.20
記録メディア79	組成物20	作製方法4	0.20
記録メディア80	組成物20	作製方法4	0.50
記録メディア81	組成物22	作製方法4	0.20
記録メディア82	組成物23	作製方法4	0.20
記録メディア83	組成物25	作製方法4	0.20
記録メディア84	組成物27	作製方法4	0.20
記録メディア85	組成物27	作製方法4	0.50
記録メディア86	組成物28	作製方法4	0.20
記録メディア87	組成物30	作製方法4	0.20
記録メディア88	組成物31	作製方法4	0.20
記録メディア89	組成物34	作製方法4	0.20
記録メディア90	組成物35	作製方法4	0.20
記録メディア91	組成物36	作製方法4	0.20
記録メディア92	組成物36	作製方法4	0.50
記録メディア93	組成物37	作製方法4	0.20
記録メディア94	組成物38	作製方法4	0.20

【0117】

《ホログラフィック記録メディアへの記録及び評価》

(ホログラフィック記録メディアへの記録及び評価1)

上述のようにして作製したホログラフィック記録メディアを、米国特許第5,719,691号に記載の手順に従って、一連の多重ホログラムを書き込み、下記の方法に従って、感度（記録エネルギー）、屈折率のコントラストについて測定、評価を行い、得られた結果を表7、8に示す。

【0118】

（感度の測定）

セーフライト下でホログラフィック記録メディアに、Nd:YAGレーザー（532nm）を備えたホログラフィック作製装置にてデジタルパターンを表示し、 $0.1 \sim 50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のエネルギーで、このデジタルパターン化されたホログラフィック露光することによりホログラムを得た。次いで、Nd:YAGレーザー（532nm）を参照光に用いて、発生した再生光をCCDで読み取り、良好なデジタルパターンが再生できた最小露光量を感度（S）として測定した。

【0119】

（屈折率のコントラストの評価）

屈折率のコントラストは、下記の方法に従って測定した回折効率より求めた。回折効率の測定は、日本分光工業（株）製のART25C型分光光度計を用い、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心にした半径20cmの円周上に設置した。幅0.3mmの単色光を、試料に対し45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とし、得られたホログラムの回折効率から屈折率のコントラスト（ Δn ）を求めた。

【0120】

【表 7】

	ホログラフィック 記録メディア No.	S [mJ/cm ²]	Δn ($\times 10^{-3}$)
比較例 1-1	記録メディア 1	20	1.7
比較例 1-2	記録メディア 2	30	2.5
比較例 1-3	記録メディア 3	18	2.2
本発明 1-1	記録メディア 4	1.5	3.8
本発明 1-2	記録メディア 5	1.3	3.7
本発明 1-3	記録メディア 6	1.5	4.5
本発明 1-4	記録メディア 7	1.3	3.7
本発明 1-5	記録メディア 8	1.5	3.9
本発明 1-6	記録メディア 9	2.5	4.2
本発明 1-7	記録メディア 10	1.1	4.1
本発明 1-8	記録メディア 11	1.4	4.9
本発明 1-9	記録メディア 12	1.2	4.2
本発明 1-10	記録メディア 13	1.2	4.2
本発明 1-11	記録メディア 14	1.1	4.3
本発明 1-12	記録メディア 15	1.6	4.2
比較例 1-4	記録メディア 24	15	2.3
比較例 1-5	記録メディア 25	20	2.6
比較例 1-6	記録メディア 26	20	2.5
本発明 1-13	記録メディア 27	1.7	4.1
本発明 1-14	記録メディア 28	1.5	4.2
本発明 1-15	記録メディア 29	1.7	4.7
本発明 1-16	記録メディア 30	1.5	4.3
本発明 1-17	記録メディア 31	1.6	4.4
本発明 1-18	記録メディア 32	1.5	4.2
本発明 1-19	記録メディア 33	1.5	4.4

【0121】

【表 8】

	ホログラフィック 記録メディアNo.	S [mJ/cm ²]	Δn ($\times 10^{-3}$)
本発明1-20	記録メディア34	1.4	4.3
本発明1-21	記録メディア35	1.6	4.5
本発明1-22	記録メディア36	1.5	4.2
本発明1-23	記録メディア37	1.6	4.5
本発明1-24	記録メディア38	2.8	5.2
本発明1-25	記録メディア39	1.1	5.3
本発明1-26	記録メディア40	1.4	5.5
本発明1-27	記録メディア41	2.6	6.8
本発明1-28	記録メディア42	1.7	7.2
本発明1-29	記録メディア43	2.7	7.5
本発明1-30	記録メディア44	1.5	7.8
本発明1-31	記録メディア45	2.5	8.9
本発明1-32	記録メディア46	1.8	7.6
本発明1-33	記録メディア47	2.6	9.2
本発明1-34	記録メディア48	1.3	8.9
本発明1-35	記録メディア49	1.4	8.8
本発明1-36	記録メディア50	1.2	8.4
本発明1-37	記録メディア51	1.3	8.4
本発明1-38	記録メディア52	1.2	8.5
本発明1-39	記録メディア53	1.6	9.1
本発明1-40	記録メディア54	1.1	8.7
本発明1-41	記録メディア55	1.3	8.6

【0122】

本発明の記録メディアは、比較例に対して高感度、高コントラストであることが分かる。

【0123】

(ホログラフィック記録メディアへの記録及び評価2)

上述のようにして作製したホログラフィック記録メディアを、米国特許第5,719,691号に記載の手順に従って、一連の多重ホログラムを書き込み、下記の方法に従って、感度(記録エネルギー)、及び前記屈折率のコントラストに

ついて測定、評価を行い、得られた結果を表 9 に示す。

【 0 1 2 4 】

(感度の測定)

セーフライト下でホログラフィック記録メディアに、Nd : YAG レーザー (5 3 2 nm) を備えたホログラフィック作製装置にてデジタルパターンを表示し、 $0.1 \sim 50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のエネルギーで、このデジタルパターン化されたホログラフィック露光することによりホログラムを得た。次いで、ホログラフィック記録メディアを 7 万ルクスのサンシャインフェードメータ下で 5 分間処理し、この処理された記録メディアをセーフライト下で Nd : YAG レーザー (5 3 2 nm) を参照光に用いて、発生した再生光を CCD で読み取り、良好なデジタルパターンが再生できた最小露光量を感度 (S) として測定した。

【 0 1 2 5 】

【表 9】

	ホログラフィック 記録メディア No.	S [mJ/cm ²]	Δn ($\times 10^{-3}$)
比較例 2-1	記録メディア 1	25	1.9
比較例 2-2	記録メディア 2	35	2.8
比較例 2-3	記録メディア 3	20	2.5
本発明 2-1	記録メディア 4	1.6	4.1
本発明 2-2	記録メディア 5	1.3	3.9
本発明 2-3	記録メディア 6	1.7	4.7
本発明 2-4	記録メディア 7	1.4	3.9
本発明 2-5	記録メディア 8	1.5	4.0
本発明 2-6	記録メディア 9	2.6	4.3
本発明 2-7	記録メディア 10	1.3	4.3
本発明 2-8	記録メディア 11	1.6	5.2
本発明 2-9	記録メディア 12	1.3	4.4
本発明 2-10	記録メディア 13	1.2	4.3
本発明 2-11	記録メディア 14	1.2	4.5
本発明 2-12	記録メディア 15	1.6	4.4
本発明 2-13	記録メディア 16	1.2	5.2
本発明 2-14	記録メディア 17	1.5	5.2
本発明 2-15	記録メディア 18	2.6	6.5
本発明 2-16	記録メディア 19	1.5	6.9
本発明 2-17	記録メディア 20	1.4	7.2
本発明 2-18	記録メディア 21	1.6	7.4
本発明 2-19	記録メディア 22	1.9	7.4
本発明 2-20	記録メディア 23	2.6	8.9
本発明 2-21	記録メディア 42	1.8	7.5
本発明 2-22	記録メディア 43	2.8	7.8
本発明 2-23	記録メディア 44	1.5	8.2
本発明 2-24	記録メディア 45	2.6	9.3
本発明 2-25	記録メディア 50	1.2	8.6
本発明 2-26	記録メディア 51	1.3	8.7
本発明 2-27	記録メディア 52	1.3	8.8
本発明 2-28	記録メディア 53	1.9	9.6
本発明 2-29	記録メディア 54	1.2	9.1
本発明 2-30	記録メディア 55	1.3	8.9

【0126】

本発明の記録メディアは、同様に比較例に対して高感度、高コントラストであることが分かる。

【 0 1 2 7 】

(ホログラフィック記録メディアへの記録及び評価 3)

上述のようにして作製したホログラフィック記録メディアを、特開 2 0 0 2 - 1 2 3 9 4 9 号に記載の手順に従って、一連の多重ホログラムを書き込み、下記の方法に従って、感度（記録エネルギー）について測定、評価を行い、得られた結果を表 1 0 に示す。

【 0 1 2 8 】

(感度の測定)

セーフライト下でホログラフィック記録メディアに、N d : Y A G レーザー (5 3 2 n m) を備えたホログラフィック作製装置にてデジタルパターンを表示し、 $0.1 \sim 50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のエネルギーで、このデジタルパターン化されたホログラフィック露光することによりホログラムを得た。次いで、ホログラフィック記録メディアを 7 万ルクスのサンシャインフェードメータ下で 5 分間処理し、この処理された記録メディアをセーフライト下で N d : Y A G レーザー (5 3 2 n m) を参照光に用いて、発生した再生光を C C D で読み取り、良好なデジタルパターンが再生できた最小露光量を感度 (S) として測定した。

【 0 1 2 9 】

【表 10】

	ホログラフィック 記録メディア No.	S [mJ/cm ²]
比較例 3-1	記録メディア 56	18
比較例 3-2	記録メディア 57	25
比較例 3-3	記録メディア 58	15
比較例 3-4	記録メディア 59	20
本発明 3-1	記録メディア 60	1
本発明 3-2	記録メディア 61	1.1
本発明 3-3	記録メディア 62	1.1
本発明 3-4	記録メディア 63	1.1
本発明 3-5	記録メディア 64	1.5
本発明 3-6	記録メディア 65	1
本発明 3-7	記録メディア 66	1.2
本発明 3-8	記録メディア 67	1.3
本発明 3-9	記録メディア 68	1.2
本発明 3-10	記録メディア 69	1.3
本発明 3-11	記録メディア 70	1.4
本発明 3-12	記録メディア 71	1.4
本発明 3-13	記録メディア 72	1.9
本発明 3-14	記録メディア 73	1.5
比較例 3-5	記録メディア 74	12
比較例 3-6	記録メディア 75	15
比較例 3-7	記録メディア 76	18
比較例 3-8	記録メディア 77	25
本発明 3-15	記録メディア 78	1.3
本発明 3-16	記録メディア 79	1
本発明 3-17	記録メディア 80	1.5
本発明 3-18	記録メディア 81	1.6
本発明 3-19	記録メディア 82	1.5
本発明 3-20	記録メディア 83	1.6
本発明 3-21	記録メディア 84	1.3
本発明 3-22	記録メディア 85	2.2
本発明 3-23	記録メディア 86	1.4
本発明 3-24	記録メディア 87	1.5
本発明 3-25	記録メディア 88	1.5
本発明 3-26	記録メディア 89	1.1
本発明 3-27	記録メディア 90	1.2
本発明 3-28	記録メディア 91	1.1
本発明 3-29	記録メディア 92	1.4
本発明 3-30	記録メディア 93	1
本発明 3-31	記録メディア 94	1.3

【0130】

本発明の記録メディアは、比較例に対して高感度であることが明らかである。

【 0 1 3 1 】

【発明の効果】

本発明により、感度が高く、高コントラストであるホログラフィック記録メディア及びそれらを用いたホログラフィック記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

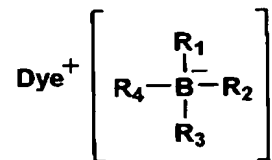
【要約】

【課題】 本発明の目的は、感度が高いホログラフィック記録メディア及びそれらを用いたホログラフィック記録方法を提供することにある。

【解決手段】 反応性基を有するバインダー化合物（A）、分子内にエチレン性二重結合を有する重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）及び該反応性基を有するバインダー化合物（A）の反応性基と反応しうる官能基を有する架橋剤（D）を含み、かつ該光重合開始剤（C）として少なくとも下記一般式（1）で表される化合物を含むことを特徴とするホログラフィック記録用組成物。

【化1】

一般式(1)



【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 7 9 5 2 3
受付番号	5 0 3 0 0 4 6 6 8 8 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月24日

次頁無



特願 2 0 0 3 - 0 7 9 5 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社